


**PRODUCTION OF ARYLENE SULFIDE POLYMER****Publication number:** JP63243133 (A)**Publication date:** 1988-10-11**Inventor(s):** GAI SENATO; UEIITEE UEIDO SHIYAN; KENESU DOUEIN  
GOOTSU**Applicant(s):** PHILLIPS PETROLEUM CO**Classification:****- international:** C08G75/02; C08G75/00; (IPC1-7): C08G75/02**- European:** C08G75/02B6; C08G75/02B12D; C08G75/02B14B**Application number:** JP19880034928 19880217**Priority number(s):** US19870017948 19870224**Also published as:** EP0280271 (A2) EP0280271 (A3) CA1312410 (C)**Abstract not available for JP 63243133 (A)****Abstract of corresponding document: EP 0280271 (A2)**

Arylene sulfide polymers which can be linear, branched or modified are prepared by a process which comprises the steps of: a) admixing a sulfur source and a cyclic organic amide in the presence of water to form an aqueous admixture wherein the molar ratio of the sulfur source to the cyclic organic amide is at least about 0.6:1 to about 1:1; b) dehydrating said aqueous admixture to form a dehydrated admixture; c) admixing with said dehydrated admixture at least one polymerizable halo-substituted aromatic compound to form a polymerization mixture; d) subjecting the polymerization mixture to polymerization conditions effective to produce the arylene sulfide polymer; and 3) recovering the arylene sulfide polymer.

---

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 昭63-243133

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 G 75/02

⑭ 識別記号  
NTW

⑮ 庁内整理番号  
8016-4J

⑯ 公開 昭和63年(1988)10月11日

⑰ 審査請求 未請求 請求項の数 16 (全9頁)

⑱ 発明の名称 硫化アリール重合体の製法

⑲ 特 願 昭63-34926

⑳ 出 願 昭63(1988)2月17日

㉑ 従先権主張 ㉒ 1987年2月24日 ㉓ 米国(U.S.) ㉔ 17948

㉕ 発 明 者 ガイ・セナトア アメリカ合衆国テキサス州ボーガー、アドープ・トレイル  
11エイ  
㉖ 発 明 者 ウエイター・ウエイ アメリカ合衆国オクラホマ州バートルズビル、サウス・  
ド・シヤン イースト・ベルモント・ロード 825  
㉗ 発 明 者 ケネス・ドウエイン・ アメリカ合衆国オクラホマ州バートルズビル、メルロー  
ゴーツ ス・ドライブ 1753  
㉘ 出 願 人 フリッツ・ベトロ アメリカ合衆国オクラホマ州バートルズビル (當地な  
リウム・カンパニー し)  
㉙ 代 理 人 丹理士 湯浅 恭三 外4名

明 細 書

1. [発明の名称]

硫化アリール重合体の製法

2. [特許請求の範囲]

(1) 硫化アリール重合体の製造において:

a) 少なくとも一つの硫黄源と少なくとも一つの環状有機アミドからなる化合物を水の存在下に混合して、該硫黄源が環状有機アミドのモル比が少なくとも約0.6:1から約1:1までの水相混合物を形成し;

b) 該水性混合物を脱水して脱水硫黄混合物となし;

c) 該脱水硫黄混合物に、ジハロ置換芳香族化合物およびジハロ置換芳香族と1分子当たり3〜6個のハロゲン原子を有するポリハロ置換芳香族との混合物からなる群から選ばれた少なくとも一つの混合可能なハロ置換芳香族化合物を混合して重合混合物となし;

d) 該重合混合物を、硫化アリール重合体を含む混合物を製するのに有効な重合条件下におい

て重合せしめ;

e) 該硫化アリール重合体を回収する;

工程からなる前記硫化アリール重合体の製法。

(2) 該水性混合物が、アルカリ金属水酸化物とアルカリ金属カルボン酸塩からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物を更に含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 該硫黄源がアルカリ金属化合物を包含する特許請求の範囲第1項記載の方法。

(4) 該水性混合物が少なくとも一つのアルカリ金属カルボン酸塩を更に含む特許請求の範囲第3項記載の方法。

(5) 該アルカリ金属化合物が硫化ナトリウムであり、該アルカリ金属カルボン酸塩が前記ナトリウムであり、そして該環状有機アミドがN、N'-エチレンジピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ピロリドン、カプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-メチル-ε-カプロラクタム及びそれらの混合物からなる群から選ばれたものである特許請求の範囲第4項記載の方法。

例) 該ハロ置換芳香族化合物が  $p$ -ジクロロ置換芳香族化合物並びに  $p$ -ジクロロ置換芳香族化合物に下記式を有する  $m$ -ジクロロベンゼン、 $o$ -ジクロロベンゼン及びアルキル置換  $p$ -ジクロロベンゼンの少なくとも一つを合計で 0~約 10 モルパーセント含む混合物からなる群から選ばれたジハロ置換芳香族を含むことを特徴とし、かつ該環状有機アミドが  $N$ 、 $N'$ -エチレンジピロリドン、 $N$ -メチル-2-ピロリドン、ピロリドン、カプロラクタム、 $N$ -エチルカプロラクタム、 $N$ -メチルカプロラクタム及びそれらの混合物からなる群から選ばれたことを特徴とする特許請求の範囲第 3 項記載の方法。



(式中、R は水素または 1~4 個の炭素原子を有するアルキル基で R の少なくとも一つは水素では

ず、 $o$ -ジクロロベンゼン及びアルキル置換  $p$ -ジクロロベンゼンの少なくとも一つを合計で約 0~10 モルパーセント含む混合物からなる群から選ばれたジハロ置換芳香族化合物からなる特許請求の範囲第 10 項記載の方法。



(式中、R は水素又は 1~4 個の炭素原子を有するアルキル基で、R の少なくとも一つは水素ではない。)

例) 該環状有機アミドがアルカリ金属水化物であり、該環状有機アミドが  $N$ -メチル-2-ピロリドンであり、そして該  $p$ -ジクロロ置換芳香族化合物が  $p$ -ジクロロベンゼンである特許請求の範囲第 11 項記載の方法。

例) 該重合可能なハロ置換芳香族化合物がジハロ置換芳香族化合物と 1 分子当たり 3~6 個のハロゲ

ない。)

(7) 該重合可能なハロ置換芳香族化合物がジハロ置換芳香族化合物と 1 分子当たり 3~6 個のハロゲン原子を有するポリハロ置換芳香族化合物との混合物からなる特許請求の範囲第 5 項記載の方法。

(8) 該ジハロ置換芳香族化合物が  $p$ -ジクロロベンゼンであり、該ポリハロ置換芳香族化合物がトリクロロベンゼンである特許請求の範囲第 7 項記載の方法。

(9) 該環状有機アミドがアルカリ金属水化物と炭化水素からなる特許請求の範囲第 2 項記載の方法。

例) 該環状有機アミドが  $N$ 、 $N'$ -エチレンジピロリドン、 $N$ -メチル-2-ピロリドン、ピロリドン、カプロラクタム、 $N$ -エチルカプロラクタム、 $N$ -メチルカプロラクタム及びそれらの混合物からなる群から選ばれたものである特許請求の範囲第 9 項記載の方法。

例) 該重合可能なハロ置換芳香族化合物が  $p$ -ジクロロ置換芳香族化合物並びに  $p$ -ジクロロ置換芳香族化合物に下記式を有する  $m$ -ジクロロベン

ゼンを有するポリハロ置換芳香族化合物との混合物である特許請求の範囲第 10 項記載の方法。

例) 該環状有機アミドがアルカリ金属水化物であり、該環状有機アミドが  $N$ -メチル-2-ピロリドンであり、該ジハロ置換芳香族化合物が  $p$ -ジクロロベンゼンであり、そして該ポリハロ置換芳香族化合物がトリクロロベンゼンである特許請求の範囲第 13 項記載の方法。

例) 該アルカリ金属水化物が水酸化ナトリウムである特許請求の範囲第 12 項記載の方法。

例) 該アルカリ金属水化物が水酸化ナトリウムである特許請求の範囲第 14 項記載の方法。

### 3. [発明の詳細な説明]

本発明は芳香族化合物から重合体を製造する方法に関する。一つの面では、本発明は炭化アリレン重合体を製造する方法に関する。別の面では本発明は脂肪族の、または枝分れた炭化アリレン重合体の製造方法に関する。更に別の面では、本発明は改質された炭化アリレン重合体の製造方法に関する。

ポリハロ置換化合物を強性有機溶媒中でアルカリ金属化合物と反応させて置換アリレン重合体を製造する基本的な方法が米国特許第3554,129号明細書に開示されている。それ以来、このようにして製造された置換アリレン重合体の溶解度を修正し、またはコントロールする方法を提供しようと莫大な研究が為されてきた。例えば、低い溶解度の、枝分れした置換アリレン重合体を提供する為に、1分子当たり2個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ置換芳香族化合物の使用が行われるようになった。そのような方法の一つが米国特許第4,116,947号明細書に開示されている。それに加えて、アルカリ金属カルボン塩の使用は、それを使用せずに同じような重合方法で得られたものと比べて、より高分子量で、又それに相当してより低い溶解度の改質された置換アリレン重合体を製造する方法を提供した。そのような方法が米国特許第3,919,177号明細書に開示されている。

置換アリレン重合体を使用することによる

体の置換する速度とは逆の関係にある。従って低い“硬化速度”値を持つ重合体は低い“硬化温度”値を持つ重合体よりゆっくりと硬化する。重合体の熱安定性は相対的なものである。一つの重合体を他の重合体と比較して決定される。もっと詳しく言えば、類似した初期分子量を持つ重合体に対して“硬化温度”値が大きければ大きいほど、その重合体は他の重合体に比べて熱安定性が高い。

置換アリレン重合体に改められた熱安定性を与える試みの中で、当該技術分野で多様な方法が用いられてきた。例えば、置換アリレン重合体の安定性を改善する試みの中で様々なタイプの添加剤が用いられた。しかしながら、これらの方法は必ずしも常に成功したとは云えず、加えられた安定剤添加剤の余分の費用等といった色々な不利の面もある。添加剤の中には最終の置換アリレン重合体組成物の物理的性質に悪影響を及ぼすものがあり、これは明らかに不利であろう。このようにして置換アリレン重合体、特に熱硬化性置換アリレン重合体と呼ばれる重合体の熱安定性を改

善適用用途の適用範囲が多様多用であることが、低下した溶解度を持った上述の枝分れした、または改質された置換アリレン重合体を提供する方法並びに非常に高い溶解度を持った線状の置換アリレン重合体の製造方法の必要性の根拠にある重要な因子となって来た。

置換アリレン重合体の別の重要な性質は、重合体の熱的安定性に關するものである。この熱的安定性の有無は置換アリレン重合体が、高温で相当時間に亘って保持されるプロセス中に非常に重要なものとなり得る。多くの適用例に対して、置換アリレン重合体が相対的に高程度の熱安定性を持つことが重要である。置換アリレン重合体の熱安定性の度合を確かめるのに非常に便宜な方法は、重合体を指定したある時間に亘って、指定した温度に加熱した後の重合体の溶解度の変化を観察することであった。指定された加熱期間の後で決定された重合体の溶解度値は“硬化速度(cure rate)”と云う名前と呼ばれた。ここに記述する方法で決定された“硬化速度”は重合

体する為に他の手段が置かれる。

置換アリレン重合体の製造におけるように高価な反応体を伴う重合方法には常に改善が置かれる。そのような場合に置換アリレン重合体の製造コストを、それ相応に引き下げられるようにするために反応係一回の原料仕込値に対する重合体の収量を出来る限り改善することが非常に望ましい。

置換アリレン重合体の製造の典型的な方法は一般に伊達設備で液相からある水層の不純物を含む微粒子状の固体の重合体を分離する操作を伴ってきた。この伊達設備は任意の精製設備の前の初期分離の中で行われるか又は重合体から水溶性の不純物を取り出す為に例えば水の如き液体を使用した一連の精製過程工程の中で行われる。そのような伊達設備は時間とコスト。その為置換アリレン重合体の製造方法としては高価なものに付く。従って、液相から微粒子状の置換アリレン重合体を分離する時の伊達設備の改善もまた非常に望ましい。

従って、炭状の、あるいは炭粉れした、あるいは改質された酸化アリ-レン重合体を高い反応収率で製造するための方法を提供するのが、本発明の一つの目的である。粒状の重合体が原料から高い伊通速度で分離されるような酸化アリ-レン重合体の製造方法を提供するのが、本発明の他の目的である。高圧の熱安定性を持つ酸化アリ-レン重合体の製造方法を提供するのが、本発明の更に別の目的である。

本発明によれば炭状の、あるいは炭粉れした、あるいは改質型の酸化アリ-レン重合体を製造する方法が提供され、この方法は次の工程からなる：

- a) 少なくとも一つの炭質原料と少なくとも一つの炭状有機アミドを水の存在下に混合して、炭質原料と炭状有機アミドのモル比が少なくとも約0.6：1から約1：1までの水性混合物を作り；
- b) 該水性混合物を脱水して脱水混合物となし；
- c) 該脱水混合物を少なくとも一種の重合可能なハロ置換芳香族化合物と混合して重合混合物を作り；
- d) 重合混合物を、酸化アリ-レン重合体を

生成させるのに有効な重合条件下に重合させ、そして；e) 酸化アリ-レン重合体を回収する。

本発明の一つの具体例において、次の各工程からなる炭状酸化アリ-レン重合体の調製方法が提供される：a) 少なくとも一つの炭質原料と少なくとも一つの炭状有機アミドを水の存在下に混合して、炭質原料と炭状有機アミドのモル比が少なくとも約0.6：1から約1：1までの水性混合物を作り；b) 該水性混合物を脱水して脱水混合物となし；c) 該脱水混合物を少なくとも一つのジハロ置換芳香族化合物と混合して重合混合物を作り；d) 該重合混合物を、酸化アリ-レン重合体を含む混合物を生成させるのに有効な重合条件下に重合し、そして；e) 炭状酸化アリ-レン重合体を回収する。このようにして高収率で得られた酸化アリ-レン重合体は相対的に高い耐腐蝕性及び高度の熱安定性を有する。そのような重合体は電子部品の封入と云ったような用途と各種組成物の形成に特に有用である。

本発明の別の具体例では、上述した方法のe)

工程にジハロ置換芳香族化合物と並んで分子重り50～600のハロゲン原子を有するポリハロ置換芳香族化合物が使用される。この具体例では炭粉れした酸化アリ-レン重合体が高収率で製造される。

本発明の別の具体例では、上述の方法のa) 工程の水性混合物にアルカリ金属カルボン酸塩が添加される。この具体例によれば低下した耐腐蝕性を持った改質された酸化アリ-レン重合体が高収率で製造される。

本発明の更に別の具体例においては、上述の方法のa) 工程の水性混合物にアルカリ金属カルボン酸塩が添加され、上述の方法のc) 工程にジハロ置換芳香族化合物と共に分子重り50～600のハロゲン原子を有するポリハロ置換芳香族化合物が添加される。発明のこの具体例によれば、低下した耐腐蝕性を有する炭粉れした改質酸化アリ-レン重合体が高収率で得られる。

上述した発明の態様の具体例からも分かるように、本発明によって重合体収率、重合体の熱安定性および重合体の伊通速度の点で改善された各種

の酸化アリ-レン重合体を製造することができる。上述の如く、適当な炭質原料と炭状有機アミドのモル比を調節すると云う既述の手段によって、それから種々の改善がもたらされるとは予想しないことであつた。

適当な炭質原料として役立つ得る化合物の群には、アルカリ金属炭化物、アルカリ金属水素化物および酸化水素がある。

本発明の方法に用いることができるアルカリ金属炭化物としては、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化ルビジウム、酸化セシウム及びそれらの混合物が含まれる。アルカリ金属炭化物は無水体、水和物または水溶液炭化物として用いることができる。本発明に使われる好ましいアルカリ金属炭化物は酸化ナトリウムである。本発明の方法の中で用いることができるアルカリ金属水素化物には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム及びそれらの混合物がある。本発明に使っているのに適した好ましいアルカリ金属水素化物は水酸化ナトリウムである。

炭素源としてアルカリ金属炭化物を用いる時は、それと一緒にアルカリ金属水酸化物を使う必要はない。しかしながら、他の適当な炭素源に対しては、これらの種々の炭素源と同時にアルカリ金属水酸化物を使用することが望ましい。本発明に従って用いられるアルカリ金属炭化物に対して、アルカリ金属炭化物とアルカリ金属水酸化物のモル比は約 0.3 : 1 から約 4 : 1 まで、好ましくは約 0.4 : 1 から約 2 : 1 までである。本発明に従って炭化水素を使う時は、アルカリ金属水酸化物と炭化水素のモル比は約 1.5 : 1 から約 5 : 1 まで、好ましくは約 1.4 : 1 から約 3 : 1 までとすべきである。

本発明に従って用いることができるアルカリ金属水酸化物には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウムと水酸化セシウムがある。水酸化ナトリウムが本発明に従って用いられるに適した好ましいアルカリ金属水酸化物である。

本発明の種々の具体例の中で用いられる環状有

機アミドは、使われる反応温度と反応圧力において実質的に液体でなければならない。環状有機アミドは分子当たり 5 ～ 約 12 個の炭素原子を持つことができる。幾つかの適当な環状有機アミドの具体例としては、N、N'-エチレンジピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ピロリドン、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N-エチルカプロラクタムとそれらの混合物がある。N-メチル-2-ピロリドンが、本発明で用いられる好ましい環状有機アミドである。

本発明に従って用いられる重合性のヘロ炭素芳香族化合物は、分子当たり 6 ～ 約 22 個の炭素原子を有するジハロ置換芳香族化合物及びジハロ置換芳香族化合物と分子当たり 5 ～ 6 個のヘロ炭素原子を有するポリハロ置換芳香族化合物との混合物からなる群から選ばれる。好ましくは、ジハロ置換芳香族化合物は p-ジクロロ置換芳香族化合物及び p-ジクロロ置換芳香族化合物に下記式を有する m-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン及びアルキル置換 p-ジクロロベンゼンのうち少なくとも

も一つを合計で 0 ～ 約 10 モルパーセント含む混合物からなる群から選ばれる。



(式中、R は水素または 1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキル基で少なくとも R の一つは水素ではない。) 適当なジハロ置換芳香族化合物の例としては、p-ジクロロベンゼン、p-ジブロモベンゼン、p-ジヨードベンゼン、1-クロロ-4-ブロモベンゼン、1-クロロ-4-ヨードベンゼン、1-ブロモ-4-ヨードベンゼン、1-ブチル-4-エチル-2,5-ジブロモベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジクロロ-p-キシレン、1-エチル-4-イソプロピル-2,5-ジブロモベンゼン、1,2,4,5-テトラメチル-3,6-ジクロロベンゼン、1-エチル-3-ブチル-

2,5-ジクロロベンゼン、1-エチル-2,5-ジヨードベンゼン、1-ブチル-2,5-ジクロロベンゼン、1,2,4,5-テトラブチル-3,6-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン及び o-ジクロロベンゼンがある。

分子当たり 5 ～ 6 個のヘロ炭素原子を有し、本発明の方法に用いることのできるポリハロ置換芳香族化合物は式  $R^1X_n$  によって表わすことができる。ここで、各 X は塩素、臭素、炭素からなる群から選ばれる。n は 3 ～ 6 の整数であり、R<sup>1</sup> は個数 n の多価芳香族基で、R<sup>1</sup> 中の炭素原子の総数が 6 ～ 約 16 の範囲にあるとして最高で約 4 のメチル置換基を持ち得る。

分子当たり 3 ～ 6 個のヘロ炭素原子を有し、本発明の中で用いられるのに適当なポリハロ置換芳香族化合物の例としては、1,2,3-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、1,3-ジクロロ-5-ブロモベンゼン、1,2,4-トリヨードベンゼン、1,2,3,5-テトラブロモベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、1,3,5-トリクロロ-

2,4,6-トリメチルベンゼン、2,2',4,4'-テトラクロロビフェニル、2,2',5,5'-テトラクロロビフェニル、2,2',6,6'-テトラクロロ-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル、1,2,3,4-テトラクロロナフタレン、1,2,4-トリプロモ-6-メチルナフタレンとそれらの混合物がある。

本発明の方法の中で用いることができるアルカリ金属カルボン酸塩は式  $R^1CO_2M$  によって表わすことができる。ここで  $R^1$  はアルキル、シクロアルキル、アリール及びそれらの組合せ、例えばアルキルアリール、アルキルシクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリールアルキル及びアリールシクロアルキルから選ばれるヒドロカルビル基であり、該ヒドロカルビル基は1〜約20個の炭素原子を有し、M はナトリウム、ナトリウムカリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群から選ばれたアルカリ金属である。好ましくは  $R^1$  が1〜約6個の炭素原子を有するアルキル基またはフェニル基であり、M はナトリウムである。もしも望むならば、アルカリ金属カルボン酸塩を水

和物として、あるいは層液として、又は水分散体として使うことができる。本発明の方法に用いることのできる幾つかのアルカリ金属カルボン酸塩の例を挙げると、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、2-メチルプロピオン酸ナトリウム、酪酸ルビジウム、酪酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウム-4-フェニルシクロヘキサノールカルボン酸塩、ヘキサノールセシウム及びそれらの混合物がある。酢酸ナトリウムが好ましいアルカリ金属カルボン酸塩である。

ジハロ置換芳香族化合物と該適当な炭素源とのモル比は組合により若干変動することがあるが、一般に約0.8:1から約2:1まで、好ましくは約0.95:1から約1.3:1までの範囲に在る。分子当たり3〜6個のハロゲン原子を持つポリハロ置換芳香族化合物と該炭素源のモル比もまた一般に該ポリハロ置換芳香族化合物のハロゲン含量と、またアルカリ金属カルボン酸塩の量を他の反応

混合物成分の存在の有無に依存して可変り変動する。一般的には、モル比は約0.002:1から約0.14:1まで、好ましくは約0.01:1から約0.12:1の範囲にあるだろう。アルカリ金属カルボン酸塩(若し使われたとして)と該炭素源とのモル比もまた該範囲に亘って変化し得るが、一般的には約0.5:1から約1.5:1まで、好ましくは約0.1:1から約0.8:1の範囲にあるだろう。前に触れた如く、該適当な炭素源と該芳香族アミドのモル比は、本発明では少なくとも約0.6:1から約1:1までの範囲にあるだろう。

重合の行われる温度は広い範囲に亘って変化し得るが、一般には約25℃から約450℃まで、そして好ましくは約240℃から約350℃までの範囲であろう。反応時間は約10分から約72時間までとして好ましくは約1時間から約8時間までの範囲である。必要な圧力は重合性のハロ置換芳香族化合物と該炭素源の有機アミドを逐相中に選り、またその中に炭素源を保留できるのに十分で

ありさえすればよい。

本発明の種々の具体例によって製造される強化アリレン重合体は使用の手順によって反応混合物から分離することができる。例えば該重合体を研洗し次いで水で洗浄するか、又は反応混合物を水で希釈してから次いで過し、重合体を水析する。

本発明の種々の具体例によって製造される強化アリレン重合体は、充填剤、顔料、繊維、増量剤及び他の重合体等とブレンドすることができる。強化アリレン重合体は、例えば無機炭素含有物(存在下に最高約480℃までの温度下で加熱する等の手段によって、無毒させたり、及び/または速燃性炭灰反応させることによって強化させることができる。これらの強化アリレン重合体は、塗液剤、フィルム、モールド製品、繊維、<sup>付入</sup>成形用組成物等の製造に幅広い用途がある。

#### 実施例

当該技術に熟練した人達に本発明を更に広く理解させるのを助けようとする努力の中で実施例が提供されるが、これらの実施例によって発明の合

理的な範囲に不当に制限されるものではない。ここに記された特別な反応条件、反応条件、モル比等はすべて我々の発明を具体例をもって説明する為のものであり、発明の合理的且つ適宜な範囲を限定するものではない。

#### 実施例 1

ポリ(フェニレン硫化物)(PPS)の調製の為に9リガロン容の撹拌機(400rpm)付き反応釜の中で一連の重合実験を行なった。これらの実験に対する重合の処方を下に示す。

配合物、ポンド-モル	
N-メチル-2-ピロリドン(NMP)	249
水酸化ナトリウム(NaOH) <sup>(a)</sup>	1.020~1.063
水酸化ナトリウム(NaSH) <sup>(b)</sup>	1.048~1.055
p-ジクロロベンゼン(p-DCB)	1.061~1.075

注(a) 5.0355重量%のNaOH水溶液として添加。

注(b) 5.0777重量%のNaSHと0.517重量%のNa<sub>2</sub>Sの水溶液として添加。

各実験において、NaOHの水溶液とNaSH

の水溶液を予め別の容器の中で混合し、次いで加温(約115℃)した液体混合物を反応釜に入れ、次いで脱水前にNaSH/NMPのモル比が所望レベルに達するように残りのNMPの充分量を含むNMPを反応釜にフラッシュした。次に混合物を脱水工程に掛け、ここで遊比1:1で蒸留することによって反応釜から水と少量のNMPを除去した。上部からの揮出液の回収は反応釜の温度が167~169℃に達してから始め、温度235~257℃、蒸留時間84~115分で終了した。蒸留留出液の量は75.5~79.5ポンドであった。残りのNMPを次に重合実験のために反応釜に入れた。

次いで所載したp-DCBを213~227℃で反応釜に入れ、反応温度を逐次100分間かけて156~178℃/分の昇温割合で271~274℃に上げた。次に反応混合物を274℃で25分間保持した。揮発成分を回収する為、54~59分間、圧力が69~70 psig になるまで反応釜をガス抜きし、282℃まで加熱してから反応

の内容物を別の容器に移し替え、そこで低下した圧力条件下に於けるNMPと他の揮発成分を顶部からフラッシュさせて回収した。

PPSからなる回収された反応混合物を一度周囲の水浴水で洗浄し、温水(82℃)でゆすぎ、再びもう一度176℃で脱気した水で洗い、温水でゆすぎ、176℃で脱気した水で最後の洗浄を行い脱イオンした温水でゆすいだ。洗浄段階にはPPSスラリ-混合槽と水平移動型のベルトフィラ-システムの上部のナイロン布用製の伊達布を利用して、水/ゆすぎ液体からPPSを分離した。各実験から得られた洗浄したPPSを乾燥し、下記の方法に従って、押出速度と硬化速度についてサンプル試験を行なった。得られた結果を下記の表1に示す。

ここで用いられる如く、押出速度という述語はASTM D1238、手順B-自動計時流動速度測定に基づいて樹脂混合物に於いて600°Fで為された流速測定のことを指す。測定は金線試験値345°Fで、直径0.0825±0.0002時、長さ1.250±0.002時のオリフィスを用いた。

ここに用いられた如く、衝撃強度と云う語語はASTM D1238、手順B-自動計時流動速度測定法に基づいて樹脂混合物に於いて600°Fで為された衝撃測定のことを指す。測定は金線試験値5°Fで直径0.0825±0.0002時、長さ0.315±0.001時のオリフィスを用いた。



[illegible]

(四) 國民政府

(b) 40 CFR 15.116

(c) 酸化速度は混合体を乾燥が中で2647で6時間加熱したまで測定した段階で居るのである。

表 I の結果は脱水工包以前に  $\text{NaSH}/\text{NMP}$  のモル比を約 0.55 以上に増加すると著しく増大した硬化速度を持った PPS をもたらすことを示している。

### 實施例 I

実施例 I に記述した重合手順に従って、重合の終りの時点。但し実施例 I に記したフラッシュ法によって PPS を回収するより終の時点で数バッチのサンプルを採取した。サンプルは洗浄し、干燥し、乾燥した。そして重合反応釜の収量を決定した。得られた結果を下記の表 I に示す。

実験系	(a, c) (Å)	測定方法による、ボルトマン分布				NaBr/NiO		組成	収率, %
		NaBr/NiO	NiO	NaBr	NiO	NaBr	NiO		
7	7.6 <sub>NaBr</sub>	1021	1053	249	1062	0.42	0.42	94.89	
8	6.5 <sub>NaBr</sub>	1020	1050	249	1061	0.42	0.42	94.08	
9	7.6 <sub>NaBr</sub>	1021	1049	249	1061	0.42	0.42	94.08	
8	7.6 <sub>NaBr</sub>	1023	1050	249	1075	0.65	0.42	95.91	
9	7.6 <sub>NaBr</sub>	1023	1050	249	1075	0.65	0.42	96.62	

参考文献 [9]

美華中學

(c)  $\text{Na}_2\text{SH}$  は 5.8.9.1 重量%の  $\text{Na}_2\text{SH}$  と 0.5.4 重量%の  $\text{Na}_2\text{S}$  の水溶液として加えた。  
(d)  $\text{Na}_2\text{OH}$  は 5.1.9.3 重量%の  $\text{Na}_2\text{OH}$  の水溶液として、又  $\text{Na}_2\text{SH}$  は 9.5.2.5 重量%の  $\text{Na}_2\text{SH}$  と 0.5.6.0 重量%の  $\text{Na}_2\text{S}$  の水溶液として加えた。

反応液の温度は $0.28 \sim 1.1^\circ\text{C}/\text{分}$ の割合で $82 \sim 107^\circ\text{C}$ 分けて $211^\circ\text{C}$ から $274^\circ\text{C}$ まで昇温した。金庫冷却時間は約125分とした。

表Ⅱの結果は $\text{NaSH}/\text{NMP}$ のモル比を、脱水工程以前に0.42~0.65に増加すると著しく改善された反応収率を持ったPPSをもたらすことを示している。

### 实例 I

美濃液に1に記述した重合手順に従って、フラッシュ法によるPPSの回収を行った。但し回収したPPSの洗浄以前に乾燥PPSのサンプルを採取した。回収されたPPSは黒色物(約半分がPPSで、残り半分はNa<sub>2</sub>S)の7もたを210.7℃の水と温度21℃で混合することによって各サンプルからスラリーを調製した。スラリーを混合し、真空乾燥を開始した。スラリーを真空乾燥フィルムの上に注ぎ、フィルムを真空乾燥に開放し、同時にタイマーを開始した。タイマーはフィルム上にゲルが形成されるまでタイマーに終了させた。得られた結果を下記の表に示す。

試料	反応温度 50℃					イオン交換樹脂	
	NaOH	NaSH	NMP	p-DCB	脱水 割合	10℃型	20℃型
10	1030	1049	249	1061	0.42	0.42	7.8
2	1030	1049	249	1061	0.55	0.42	7.6
11	1030	1049	249	1062	0.65	0.42	7.2
12	1030	1049	249	1062	0.70	0.42	6.7

(10) 反応温度  
(11) 反応温度

試料の温度を1.1℃/分の割合で210℃から252℃に昇温した。反応混合物の温度を次に0.5℃/分の割合で254℃まで上げ、更にその後0.7℃/分の割合で274℃まで上げた。反応混合物を次に274℃で約25分間保持した。揮発成分を回収する為、反応釜をガス抜きし、次いで282℃まで加熱してから反応釜の内容物を別の容器に移した。この時、低下した圧力条件下に残りのNMPと他の揮発成分を真空中からフラスコまで回収した。

回収された反応混合物を水酸し昇温した。各実験から得られた洗浄されたPPSを乾燥し、前記の方法に従って各サンプルに就いて揮出速度と硬化速度の試験を行なった。得られた結果を下記の表Iに示す。

表IIの結果は脱水工程以前にNaSH/NMPのモル比を0.55~0.65に増加させると、改善された貯蔵性を持ったPPSが得られることを示している。

表 II

PPSを調製するために、2000ガロン等の攪拌機付き反応釜を用いて一連の重合実験を行なった。各実験ともNaOH水溶液とNaSH水溶液を別の容器中で予め混合し、次いで加熱した液体混合物を反応釜に仕込み、脱水工程において所望のNaSH/NMPのモル比を得る為に十分なNMPを含む残りのNMPを続いて脱水塔からフラッシュした。この混合物を脱水工程に掛けてそこで水と少量のNMPを蒸留によって脱水塔から除去した。上層からの蒸出液の回収を最終温度が217~224℃になるまで4~5分間に行なった。脱水された混合物を重合用反応釜へ移し、次いで残りのNMPを含むNMPをフラッシュした。

次に乾燥したP-DCBを反応釜に入れ、反応

表 III

実験	モル比, NaSH/NMP		揮出速度	硬化速度 (s)
座	脱水	重合	g/10分間	g/10分間
13	0.575	0.35	52	14
14	0.57	0.36	52	35
15	0.65	0.35	41	20
16	0.65	0.38	79	62
17	0.65	0.40	78	46

注(a) 硬化速度は重合体を乾燥炉の中で264℃、

6時間加熱した後で測定した層融度である。

表IIの結果は脱水工程以前にNaSH/NMPのモル比0.57:1から0.65:1を使うと、受容できる揮出速度と硬化速度の値を持ったPPSの製造に効果があることを示している。

代理人 丹國士 湯 橋 幸 三

(外4名)